# 热处理对Ni-P化学镀层阻垢和耐蚀性能的影响

徐文芳[1] 梁 平[1] 张云霞[2]

1. 辽宁石油化工大学机械工程学院 抚顺 113001;
2. 辽宁石油化工大学继续教育学院 抚顺 113001

**摘要:** 利用XRD研究了化学镀Ni-P合金镀层经不同温度热处理后的结构变化。结果表明,镀态Ni-P呈非晶态;350 ℃时镀层由非晶态向晶态转化;热处理温度为400 ℃时,析出$Ni_3P$稳定相。镀态及热处理条件下的阻垢和耐蚀性实验结果表明,随着热处理温度的升高,$CaCO_3$中Ca的原子分数先降低后升高,300 ℃热处理降低了镀层的内应力及氢脆,使镀层的组织更加致密,镀层的阻垢和耐蚀性得到改善。

**关键词:** 化学镀 热处理 阻垢性 耐蚀性

**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)04-0349-04

# Effect of Heat Treatment on Anti-fouling Performance and Corrosion Resistance of Ni-P Electroless Plated Coating

XU Wenfang[1], LIANG Ping[1], ZHANG Yunxia[2]

*1. School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;*
*2. Continual Education Institute, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China*

**Abstract:** The effect of heat treatment temperature on the microstructural evolution of electroless plated Ni-P coatings was investigated using X-ray diffraction (XRD) analysis. The results showed that the as plated electroless Ni-P coating is amorphous. After heat treatment at 350 ℃, Ni-P coatings turn into crystalline state, while $Ni_3P$ phase appeared at 400 ℃. With the increasing heat treatment temperature, the $Ca^{2+}$ atomic percentage of the formed fouling scales reduced firstly at 300 ℃, and then increased at 350 and 400 ℃. After heat treatment at 300 ℃, the internal stress and hydrogen embrittleness of the coating was eliminated, thereby, the anti-fouling performance and corrosion resistance of the coating was enhanced.

**Key words:** electroless, heat treatment, anti-fouling, corrosion resistance

## 1 前言

锅炉在工业生产领域应用广泛,但在运行过程中炉管可能会存在腐蚀和结垢现象。污垢的形成降低了换热效率,也增加了流动阻力,造成能源浪费和设备损失,因此,对于防垢阻垢方法的研究日益为人们所重视[1]。化学镀镍合金作为功能镀层日益受到社会各行业的重视,在很多领域得到了应用[2-4]。材料宏观物理性能往往决定于其微观结构,由于Ni-P合金镀层在热处理过程中会发生微观组织结构的转变,因而给镀层的各项性能带来很大影响[5]。

本文采用化学镀的方法,在Q235钢表面制备了高磷非晶态Ni-P合金镀层,未经热处理的非晶态或

**定稿日期:** 2014-09-27

**项目基金:** 辽宁省教育厅2012年科学研究一般项目(L2012127),2013年度辽宁省普通本科高等学校实验教学示范中心建设项目及辽宁石油化工大学2014年教育教学改革研究项目 (2014523060002和2014523080025) 资助

**作者简介:** 徐文芳,女,1989年生,硕士生

**通讯作者:** 梁平,E-mail: liangping770101@163.com,研究方向为材料腐蚀与防护

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.285

微晶态处于热力学上的亚稳态，有从非晶态或微晶态向晶态转变的趋势[6]。因此，通过扫描电镜 (SEM)、X射线衍射仪 (XRD) 和能谱 (EDS) 分析等对镀层的形貌、结晶度和原子分数变化等进行了观察和分析，探讨了Ni-P镀层经不同温度热处理后的组成相和结晶度变化，通过污垢沉积实验和电化学测试，研究了热处理温度对Ni-P镀层阻垢和耐蚀性能的影响规律。

## 2 实验方法

实验基体材料为Q235钢，将试样切割成10 mm×10 mm×5 mm的正方形和30 mm×15 mm×3mm的长方形，用SiC砂纸逐级打磨至1000#，正方形试样用于电化学测试，长方形试样用于污垢沉积实验。

化学镀镍的镀液组成为：硫酸镍28 g/L，乙酸钠16 g/L，次亚磷酸钠30 g/L，乳酸20 mL/L，pH=5.0~5.5，实验中采用pHS-25型酸度计对溶液pH值进行测定，并采用氨水或稀硫酸调节镀液的pH值；将预处理的Q235钢片悬挂 (静止) 于镀液中，水浴加热，采用HH-4型数显恒温水浴锅控制镀液温度为88 ℃，控温时间60 min。对化学镀镍试样分别在300，350和400 ℃下保温20 min，研究热处理温度对镀层组成相、结晶度、阻垢和耐蚀性能的影响。

采用X-7000型XRD分析镀层的物相。采用PARSTAT2273A型电化学测试系统进行腐蚀性能测试，镀层为工作电极，石墨为辅助电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。

污垢沉积实验在恒温水浴锅中进行，为了能在短时间内达到沉积污垢目的，将温度控制在90 ℃。实验溶液为1.0 g/L $Ca(OH)_2$，并向溶液中持续通入$CO_2$气体，采取挂片方法沉积污垢，沉积时间为6 h。

采用附带EDS的TESCAN型SEM观察镀层表面污垢沉积形貌并分析镀层原子分数变化。

## 3 结果及分析

### 3.1 热处理后Ni-P镀层的物相变化

图1为镀态和经不同温度热处理20 min后Ni-P镀层的XRD谱。可以看出，在衍射角45°处出现了类似“馒头状”的衍射峰，镀层为典型的非晶态结构。Ni-P镀层经300 ℃热处理时，其X射线衍射谱为弥散的衍射峰，表明该温度下热处理后镀层仍保持非晶态结构。350 ℃热处理后衍射峰开始变得尖锐，除了Ni衍射峰外，出现$Ni_2P$相，说明在此温度下镀层开始向晶态转化。经400 ℃热处理后，Ni和$Ni_3P$晶体的衍射峰已非常明显，衍射峰明显尖锐化，镀层晶化程度增加，同时存在着$Ni_2P$，$Ni_{12}P_5$，$Ni_5P_2$等过渡相。这些过渡相一般在P含量较高时出现，而能谱测试表明，本实验Ni-P镀层中P原子分数为18.41%，属于高P含量；此外，当热处理时间和温度满足一定要求时，这些过渡相均会转变为稳定晶相$Ni_3P$[7,8]。

### 3.2 热处理后Ni-P镀层的结晶度变化

图2为不同热处理温度下，镀层表面结晶度 ($X_c$) 的变化曲线。可以看出，镀态及热处理温度低于300 ℃时，镀层的结晶度极小，约为0.0875。当热处理温度超过350 ℃时，镀层的结晶度骤然增大。

### 3.3 热处理后Ni-P镀层阻垢性能变化

图3为镀态和热处理后的Ni-P镀层试样在通入$CO_2$的$Ca(OH)_2$溶液中浸泡6 h后的SEM像。可以看出，不论是镀态下还是经过热处理后的镀层，浸泡后的试样表面都沉积着白色产物。XRD分析表明，该产物为$CaCO_3$ (图4)。比较形貌可以看出，镀态下镀层表面的碳酸钙沉积均匀致密；300 ℃热处理后，镀层表面光滑平整，沉积的碳酸钙比较分散，350 ℃热处理后镀层表面碳酸钙沉积面积增加，抗垢性能逐渐降低，其原因在于热处理温度的升高使镀层由

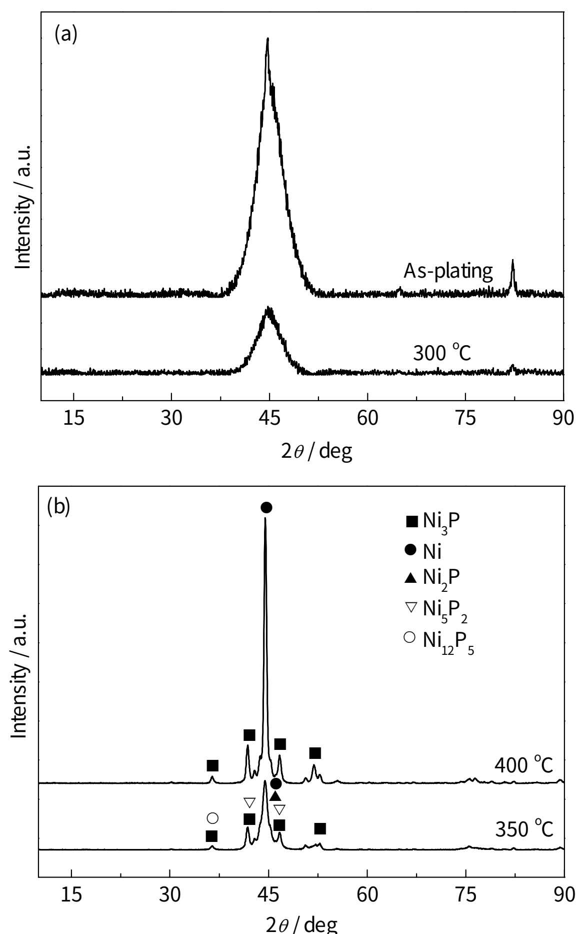



**图1** 镀态和热处理后Ni-P镀层的XRD谱

**Fig.1** XRD patterns of Ni-P coating at as-plating and 300 ℃ (a), 350 and 400 ℃ (b)

非晶态向晶态转变，晶态合金中的晶界、位错及偏析等缺陷使镀层表面容易成为污垢的形核点，导致阻垢性能下降[9]。

EDS结果如图5所示，可以看出，随着热处理温度的升高，300 ℃时Ca原子分数先降低，350 ℃时增加。因而，SEM和EDS均已表明，300 ℃热处理降低了污垢离子的附着和沉淀，使其抗垢性能增强。

### 3.4 热处理后Ni-P镀层的耐蚀性能变化

图6为镀态和经不同温度热处理后的Ni-P镀层试样在通入$CO_2$气体的$Ca(OH)_2$溶液中的阻抗图谱。可以看出，在电化学阻抗谱图上只有一个容抗弧[10]，随着热处理温度升高，合金镀层的容抗弧半径变化明显，说明热处理对合金镀层的耐腐蚀性能影响较大。

采用等效电路图对阻抗图谱进行数值拟合，镀态下Ni-P镀层电荷转移电阻$R_{ct}$为7400 Ω·cm²，300 ℃热处理后镀层$R_{ct}$为26290 Ω·cm²，是镀态下的3.5倍，表明其耐蚀性得到很大改善。XRD分析表

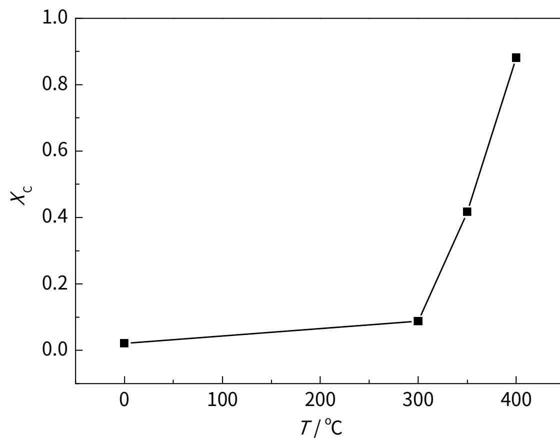



图2 Ni-P镀层结晶度与热处理温度之间的关系曲线

**Fig.2** Crystallinity variations of electroless Ni-P coatings with heat treatment temperature

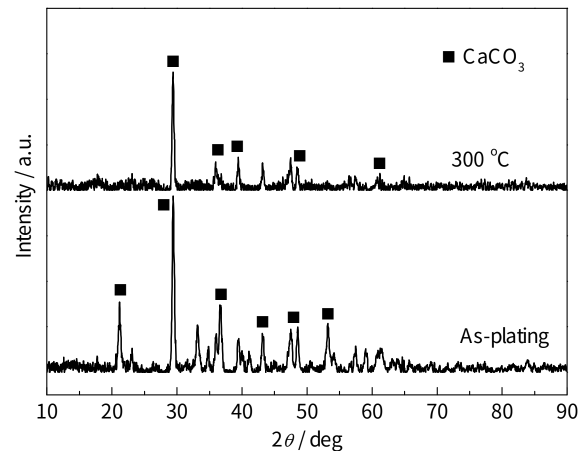



**图4** 污垢的XRD谱

**Fig.4** XRD patterns of fouling

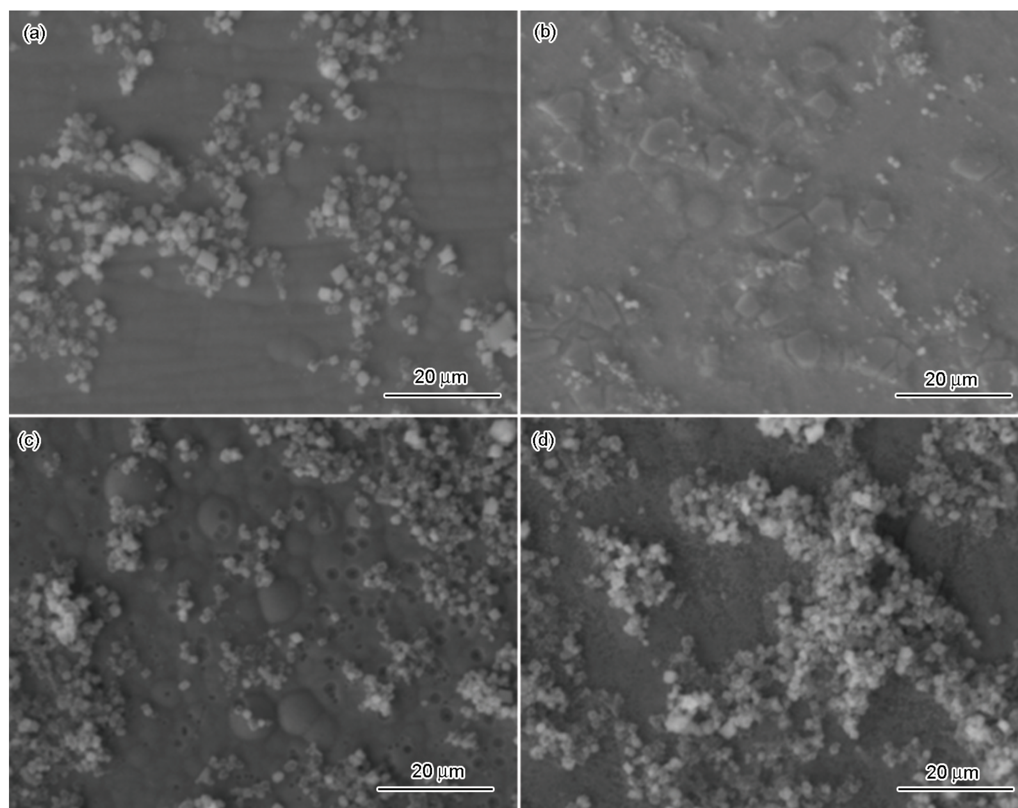



**图3** 不同温度热处理后Ni-P镀层污垢沉积形貌

**Fig.3** Fouling morphologies of Ni-P electroless coatings at as-plating (a), 300 ℃ (b), 350 ℃ (c) and 400 ℃ (d)

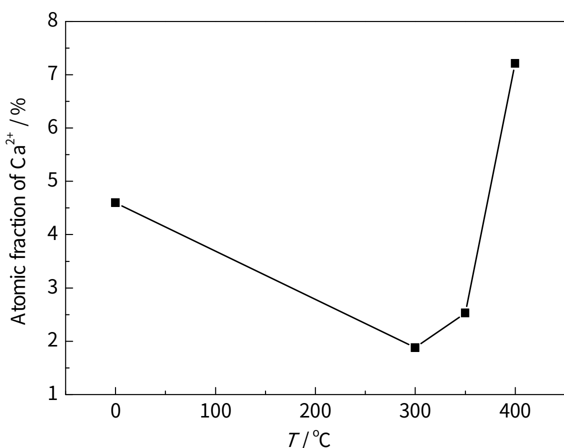



图5 热处理温度对$Ca^{2+}$原子分数的影响

**Fig.5** Variations of $Ca^{2+}$ atomic fraction with different heat-treat temperature

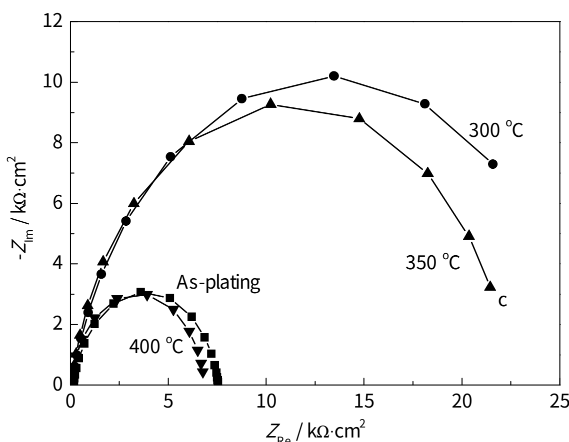



图6 镀态和热处理后Ni-P镀层的Nyquist曲线

**Fig.6** Nyquist plots of as-plating Ni-P coating and after heat treatment at different temperature

明，此时的镀层仍为非晶结构，由于应力的释放和H的去除，镀层的组织更加致密，使镀层的耐蚀性得到较大提高[11]。350 ℃热处理后出现了晶界和位错等缺陷，而且由于形成了$Ni_2P$过渡相，使合金镍相中P含量降低，使原来的非晶态单相均匀组织变化为Ni和镍磷化合物的混合组织，减少了富磷钝化膜的形成[12]。400 ℃热处理后镀层中析出稳定相$Ni_3P$，$Ni_3P$在腐蚀原电池中是阴极，Ni固溶体是阳极，因此，$Ni_3P$的析出及其面积增大加速了镀层腐蚀，导致其耐蚀性低于镀态。

耐蚀性随热处理温度先提高后降低，耐蚀性与阻垢性能一致，由文献[13]可知，被腐蚀的表面易于形成连接污垢与基体的“过渡界面”，有利于污垢离子的附着和沉积，导致阻垢性能降低。

## 4 结论

(1) 镀态下和热处理后合金镀层阻垢实验结果表明，随着热处理温度升高，污垢的沉积速度先降低后升高。在300 ℃下阻垢性能较好，原因在于300 ℃热处理，降低了镀层的内应力及氢脆，使镀层的组织更加致密。

(2) 电化学实验表明，耐蚀性随热处理温度提高先提高后降低，热处理温度对耐蚀性与阻垢性能的影响一致。

## 参考文献

[1] 段培清, 南碎飞, 窦梅等. 换热器防垢除垢实验研究 [J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(1): 51

[2] 张清纯. 陶瓷材料力学性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1987

[3] 周育先. $AlNi_3$/TiC体系的润湿性及其复合材料的制备 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2003: 38

[4] Cao X O, Vassen R, Stoever D. Ceamic materials for thermal barrier coating [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2004, (24): 1

[5] 李志明, 钱士强, 王伟等. 热处理温度对电刷镀Ni-P镀层组织的影响 [J]. 金属学报, 2010, 46(7): 867

[6] 张雷, 李春福, 尤郭群. 热处理温度对Ni-Fe-P化学镀层性能的影响 [J]. 金属热处理学报, 2014, 39(1): 106

[7] 洪波, 姜传梅, 王新建等. Ni-P非晶薄膜晶化相与相变动力学的XRD分析 [J]. 金属学报, 2006, 42(7): 699

[8] Keong K G, Sha W, Malinov S. Crystallization and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorous deposits with low and medium phosphorous contents under continuous heating [J]. J. Mater. Sci., 2002, 37(20): 4445

[9] 苏昕, 杨鑫. 热处理对化学镀镍层组织结构及耐蚀抗垢性能的影响 [J]. 汽轮机技术, 2013, 55(6): 476

[10] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008

[11] Huang Y S, Zeng X T, Hv X F, et al. Corrosion resistance properties of electroless nickel composite coatings [J]. Electrochem. Acta, 2004, 49(25): 4313

[12] 范洪富, 闫红娟, 张翼等. 热处理对钛基化学镀Ni-P镀层性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2008, 29(4): 153

[13] 程延海, 邹勇, 程林等. 磷含量对化学镀Ni-P层抗垢性能与抗蚀性能的影响 [J]. 人工晶体学报, 2008, 37(5): 1210